

[MENU] [SEARCH] [INDEX] [DETAIL] [BACK] [NEXT]

2 / 4

PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 08-095241

(43)Date of publication of application : 12.04.1996

(51)Int.CI. G03F 7/027
C08F 2/48
C08L 33/02
G03F 7/004
G03F 7/028
G03F 7/033
H05K 3/06
H05K 3/18

(21)Application number : 06-227776

(71)Applicant : HITACHI CHEM CO LTD

(22)Date of filing : 22.09.1994

(72)Inventor : TACHIKI HIDEYASU
SAWABE MASARU
NAKAMURA MITSUYOSHI
TACHIKI SHIGEO
IMAZUMI JUNICHI
KATO MATSUO
MASAOKA KAZUTAKA

(54) PHOTOSENSITIVE RESIN COMPOSITION AND PHOTORESISTIVE ELEMENT USING SAME**(57)Abstract:**

PURPOSE: To provide a photosensitive resin compsn. excellent in followup ability and adhesion even to a substrate having high surface roughness and not causing exudation from the edge faces of a roll even when a photosensitive element using the resin compsn. is fed in a roll shape and to provide a photosensitive element using the resin compsn.

CONSTITUTION: This photosensitive resin compsn. contains 100 pts.wt., in total, of 40~80 pts.wt. film property imparting polymer made of a vinyl copolymer having carboxyl groups and 20~60 pts.wt. crosslinking agent having an ethylenically unsatd. bond and 0.01~20 pts.wt. photopolymn. reaction initiator which generates free radicals under active rays. This resin compsn. has 20~100 MPa.sec viscosity at 30° C and 10~70kPa.sec viscosity at 80° C.

LEGAL STATUS**[Date of request for examination]****[Date of sending the examiner's decision of rejection]****[Kind of final disposal of application other than the examiner's decision of rejection or application converted registration]****[Date of final disposal for application]****[Patent number]****[Date of registration]**

(19)日本国特許庁 (JP)

(12) 公開特許公報 (A)

(11)特許出願公開番号

特開平8-95241

(43)公開日 平成8年(1996)4月12日

(51) Int.Cl.	識別記号	庁内整理番号	F I	技術表示箇所
G 03 F 7/027	5 1 1			
C 08 F 2/48	MDH			
C 08 L 33/02	L HR			
G 03 F 7/004 7/028	5 1 2			

審査請求 未請求 請求項の数 7 O.L (全 9 頁) 最終頁に統く

(21)出願番号	特願平6-227776	(71)出願人	000004455 日立化成工業株式会社 東京都新宿区西新宿2丁目1番1号
(22)出願日	平成6年(1994)9月22日	(72)発明者	立木 秀康 茨城県日立市東町四丁目13番1号 日立化成工業株式会社茨城研究所内
		(72)発明者	沢辺 賢 茨城県日立市東町四丁目13番1号 日立化成工業株式会社茨城研究所内
		(72)発明者	中村 三佳 茨城県日立市東町四丁目13番1号 日立化成工業株式会社茨城研究所内
		(74)代理人	弁理士 若林 邦彦 最終頁に統く

(54)【発明の名称】感光性樹脂組成物及びこれを用いた感光性エレメント

(57)【要約】

【目的】表面粗さの大きい基材に対しても追従性及び密着性に優れ、かつ、感光性エレメントをロール状で供給しても、感光性樹脂組成物がロール端面からしみ出すことのない感光性樹脂組成物及びこれを用いた感光性エレメントを提供する。

【構成】カルボキシル基含有ビニル系共重合体からなるフィルム性付与ポリマ40~80重量部、エチレン性不飽和結合を持つ架橋剤20~60重量部及び活性線により遊離ラジカルを生成する光重合反応開始剤0.01~20重量部(フィルム性付与ポリマと架橋剤の総計が100重量部となる量で用いる)を含む感光性樹脂組成物であって、30°Cでの粘度が、20~100 MPa·sec c. 80°Cでの粘度が10~70 kPa·secである感光性樹脂組成物及びこれを用いた感光性エレメント。

1

【特許請求の範囲】

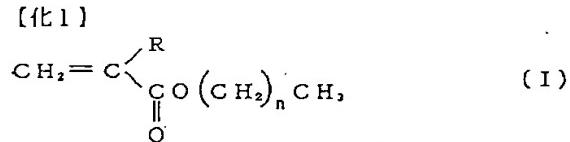
【請求項1】 カルボキシル基含有ビニル系共重合体からなるフィルム性付与ポリマ40～80重量部、エチレン性不飽和結合を持つ架橋剤20～60重量部及び活性線により遊離ラジカルを生成する光重合反応開始剤0.01～20重量部(フィルム性付与ポリマと架橋剤の総計が100重量部となる量で用いる)を含む感光性樹脂組成物であって、30°Cでの粘度が、20～100MPa·sec、80°Cでの粘度が10～70kPa·secである感光性樹脂組成物。

【請求項2】 エチレン性不飽和結合を持つ架橋剤が、30～80°Cに融点を持つ化合物を含有するものである請求項1記載の感光性樹脂組成物。

【請求項3】 30～80°Cに融点を持つ化合物が、トリス(アクリロキシエチル)イソシアヌレート、メトキシポリエチレングリコール1000メタクリレート、ポリエチレングリコール1000ジメタクリレート、4-(2,2,6,6-テトラメチルビペリジニル)メタクリレート、ビスフェノール系エポキシアクリレート、ウレタンアクリレート系单量体(分子量1,000以上)の内の1種類又は2種類以上である請求項2記載の感光性樹脂組成物。

【請求項4】 カルボキシル基含有ビニル系共重合体からなるフィルム性付与ポリマが、30～80°Cに結晶化温度を持つ結晶性ポリマを含有するものである請求項1記載の感光性樹脂組成物。

【請求項5】 結晶性ポリマが、一般式(I)



(式中、Rは水素原子又はメチル基を示し、nは12～24の整数である)で表されるモノマーを共重合させたポリマである請求項4記載の感光性樹脂組成物。

【請求項6】 エチレン性不飽和結合を持つ架橋剤が、30～80°Cに融点を持つ化合物を含有するものであり、かつカルボキシル基含有ビニル系共重合体からなるフィルム性付与ポリマが、30～80°Cに結晶化温度を持つ結晶性ポリマを含有するものである請求項1記載の感光性樹脂組成物。

【請求項7】 請求項1、2、3、4、5又は6記載の感光性樹脂組成物の層を支持体上に積層してなる感光性エレメント。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【産業上の利用分野】 本発明は感光性樹脂組成物、更に詳しくは印刷配線板の製造、金属の精密加工等に用いられるエッティングレジスト又はめっきレジストとして、特に優れた凹凸追従性と作業性を有する感光性樹脂組成物

及びこれを用いた感光性エレメントに関する。

【0002】

【従来の技術】 印刷配線板の製造、金属の精密加工等の分野において、エッティング、めっき等の基材の化学的、電気的手法を用いる際に、レジスト材料として感光性樹脂組成物及びこれを用いた感光性エレメントを使用することが知られている。感光性エレメントとしては支持体上に感光性樹脂組成物を積層したものが広く使用されている。従来、印刷配線板の製造法には、テンディング法とめっき法という2つの方法がある。テンディング法は、チップ搭載等のためのスルーホールをレジストで保護し、エッティング、レジスト剥離を経て、電気回路の形成を行うのに対し、めっき法は、電気めっき等によってスルーホールに銅を析出させ、はんだめっきで保護し、レジスト剥離、エッティングによって電気回路の形成を行う方法である。通常感光性エレメントは、加熱ロールによって加熱されて銅張積層板に積層され、露光、現像を経て銅面上にレジスト回路が形成される。この場合、銅面に対する感光性樹脂組成物の密着性あるいは追従性が十分でないと、テンディング法においてはエッティングの際に電気回路の欠けや断線が起こり、めっき法においては、密着不良の部分にめっき液の浸透が起こり、めっきもぐりあるいは電気回路のショートを誘発する。

【0003】 一方、従来の銅張積層板の表面粗さは3～5μmであったが、近年、銅張積層板の製造コスト低減のため、7.5～12μmの表面粗さを有する基材が市販されている。特に表面粗さの大きい基材に、従来の感光性エレメントを積層する場合、感光性樹脂組成物の基材に対する密着性、追従性は更に悪化し、欠け、断線、ショート不良が増加し、プリント配線板の製造収率を著しく低下させる。この問題を解決する手段の1つとして、感光性樹脂組成物を軟質化して流動性を増加させる方法が考えられる。しかし、感光性エレメントに張力をかけ、ロール状で供給する際、感光性樹脂組成物が軟質であると感光性樹脂組成物がロール端面より外部にしみ出し、積層時、定常的に感光性エレメントを繰り出すことが困難になるばかりか、しみ出した部分が基板上に転写し、現像残りとなり、プリント配線板の製造収率を著しく低下させる。

【0004】

【発明が解決しようとする課題】 本発明は、上記した従来の技術の問題点を解消し、表面粗さの大きい基材に対しても追従性及び密着性に優れ、かつ、感光性エレメントをロール状で供給しても、感光性樹脂組成物がロール端面からしみ出すことのない感光性樹脂組成物及びこれを用いた感光性エレメントを提供するものである。

【0005】

【課題を達成するための手段】 本発明は、カルボキシル基含有ビニル系共重合体からなるフィルム性付与ポリマ40～80重量部、エチレン性不飽和結合を持つ架橋剤

50

20～60重量部及び活性線により遊離ラジカルを生成する光重合反応開始剤0.01～20重量部(フィルム性付与ポリマと架橋剤の総計が100重量部となる量で用いる)を含む感光性樹脂組成物であって、30°Cでの粘度が、20～100MPa·sec、80°Cでの粘度が10～70kPa·secである感光性樹脂組成物及びこの感光性樹脂組成物の層を支持体上に積層してなる感光性エレメントに関する。

【0006】以下、本発明を詳述する。ロール状に巻いた感光性エレメントの端面から感光性樹脂組成物がしみ出すことを1ヶ月以上防止する点から、30°Cにおける感光性樹脂組成物の粘度が20MPa·sec以上であることが必要であり、25MPa·sec以上であることが好ましい。また、30°Cにおける感光性樹脂組成物の粘度は100MPa·sec以下であることが必要であり、80MPa·secであることが好ましい。粘度が100MPa·secを超えると感光性エレメントを切断する時に感光性樹脂組成物の破片が発生し、この破片が積層基板に付着して露光不良や現像残り等を引き起こす。

【0007】感光性エレメントを加熱ロールで加熱して基板にラミネートする時に基板の12μmの凹凸まで追従させる点から、80°Cにおける感光性樹脂組成物の粘度が70kPa·sec以下であることが必要であり、50kPa·sec以下であることが好ましい。また、80°Cにおける感光性樹脂組成物の粘度は10kPa·sec以上であることが必要であり、15kPa·sec以上であることが好ましい。80°Cにおける感光性樹脂組成物の粘度が10kPa·sec未満になると感光性エレメントを加熱ロールで加熱して銅張積層板等に積層する際に、感光性樹脂組成物が加熱ロールを汚染し、積層不良を引き起こす。以上のように、感光性樹脂組成物の粘度は、30°Cで20～100MPa·secとされ、好ましくは25～80MPa·secであり、80°Cで10～70kPa·secとされ、好ましくは15～50kPa·secである。なお、上記の粘度は、直径7mm、厚さ2mmの該感光性樹脂組成物試料の厚さ方向に30°Cでは20g重の圧力を、80°Cでは2g重の圧力を加えて厚さの変化速度を測定し、この変化速度からニュートン流体を仮定して粘度に換算した値である。

【0008】本発明による感光性樹脂組成物は、カルボキシル基含有ビニル系共重合体からなるフィルム性付与ポリマ(以下、単にフィルム性付与ポリマとする)40～80重量部、エチレン性不飽和結合を持つ架橋剤が(以下、単に架橋剤とする)20～60重量部の範囲で、フィルム性付与ポリマと架橋剤の総計が100重量部となる量で用いる。この範囲外の配合では、感光性樹脂組成物の粘度を30°Cで20～100MPa·sec、80°Cで10～70kPa·secの範囲とすることが困難になる。従来の感光性樹脂組成物では、30°Cの粘度と80°Cの粘度との差が十分ではなく、30°Cの粘度を20～100MPa·secの範囲にし、かつ、80°Cの粘度を10

～70kPa·secの範囲にすることが困難であった。これに対し、本発明によれば、例えば、架橋剤として30～80°Cに融点を持つ架橋剤とフィルム性付与ポリマとして30～80°Cに結晶化温度を持つ結晶性ポリマの一方又は両方を用いることにより、感光性樹脂組成物の30°Cと80°Cの粘度の差を大きくすることができ、30°Cでの粘度を20MPa·sec以上、100MPa·sec以下にし、かつ、80°Cでの粘度を70kPa·sec以下、10kPa·sec以上にすることができる。なお、本発明では、分子量に幅のある架橋剤の融点及び結晶性ポリマの結晶化温度は、粘度の変化が最も大きくなる温度を指すこととする。

【0009】本発明における架橋剤は、特に制限はないが、感度が高いという点から、メタクリレート単量体またはアクリレート単量体の使用が好ましい。感光性樹脂組成物の粘度調整の点から30～80°Cに融点を持つ架橋剤の使用が好ましく、そのようなものとしては、例えば、トリス(アクリロキシエチル)イソシアヌレート、トリス(メタクリロキシエチル)イソシアヌレート、メトキシポリエチレングリコール1000メタクリレート、ポリエチレングリコール1000ジメタクリレート、ボリスチリルエチルメタクリレート、4-(2,2,6,6-テトラメチルビペリジニル)メタクリレート、ビスフェノールAジメタクリレート、ビスフェノール系エポキシアクリレート、ウレタンアクリレート等が挙げられ、中でもトリス(アクリロキシエチル)イソシアヌレート、メトキシポリエチレングリコール1000メタクリレート、ポリエチレングリコール1000ジメタクリレート、4-(2,2,6,6-テトラメチルビペリジニル)メタクリレート、ビスフェノール系エポキシアクリレート、ウレタンアクリレート系单量体(分子量1,000以上)が好ましく、トリス(アクリロキシエチル)イソシアヌレート、ポリエチレングリコール1000ジメタクリレート、4-(2,2,6,6-テトラメチルビペリジニル)メタクリレートがより好ましい。これらの架橋剤の使用は、フィルム性付与ポリマが30～80°Cに結晶化温度を持たない場合特に有効であり、1種で又は2種以上を組み合わせて用いられる。30～80°Cに融点を持つ架橋剤を使用する場合、全架橋剤の1～90重量%となるように使用することが好ましく、2～75重量%となるように使用することができる。90重量%を超えると、感光性樹脂組成物の30°Cでの粘度が大きくなりすぎる傾向があり、1重量%未満では30°Cと80°Cの粘度差を十分に大きくする効果が小さくなる傾向がある。

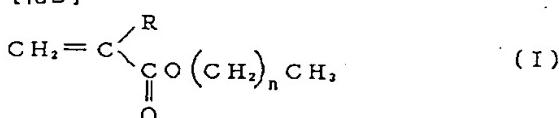
【0010】本発明における架橋剤として融点が30°C未満の架橋剤を用いることもでき、そのようなものとしては、従来、光重合性モノマーとして知られているものを全て用いることができる。このような架橋剤には、ポリエチレングリコールジ(メタ)アクリレート(エチレン

5

基の数が2~14のもの)、トリメチロールプロパンジ(メタ)アクリレート、トリメチロールプロバントリ(メタ)アクリレート、トリメチロールプロバンエトキシトリ(メタ)アクリレート、トリメチロールプロバンプロボキシトリ(メタ)アクリレート、テトラメチロールメタントリ(メタ)アクリレート、テトラメチロールメタンテトラ(メタ)アクリレート、ポリブロビレングリコールジ(メタ)アクリレート(ブロビレン基の数が2~14のもの)、ジベンタエリスリトールベンタ(メタ)アクリレート、ジベンタエリスリトールヘキサ(メタ)アクリレート、ビスフェノールAポリオキシエチレンジ(メタ)アクリレート、ビスフェノールAジオキシエチレンジ(メタ)アクリレート、ビスフェノールAトリオキシエチレンジ(メタ)アクリレート、ビスフェノールAデカオキシエチレンジ(メタ)アクリレート、グリシジル基含有化合物に α 、 β -不飽和カルボン酸を付加して得られる化合物、例えば、トリメチロールプロバントリグリシルエーテルトリ(メタ)アクリレート、ビスフェノールAジグリシルエーテルジアクリレート、多価カルボン酸、例えば、無水タル酸等と水酸基及びエチレン性不飽和基を有する物質、例えば、 β -ヒドロキシエチル(メタ)アクリレート等とのエステル化物、アクリル酸又はメタクリル酸のアルキルエステル、例えば、(メタ)アクリル酸メチルエステル、(メタ)アクリル酸エチルエステル、(メタ)アクリル酸ブチルエステル、(メタ)アクリル酸2-エチルヘキシルエステルなどを挙げることができ、ビスフェノールAポリオキシエチレンジメタクリレート、ポリブロビレングリコールジアクリレートが好ましい。これらの化合物は1種で又は2種以上を組み合わせて用いられる。

【0011】本発明で用いるフィルム性付与ポリマは、特に制限はないがビニル共重合によって得られる共重合体であり、カルボキシル基を持つことが必須である。感光性樹脂組成物の粘度調整の点からフィルム性付与ポリマが30~80°Cに結晶化温度を持つ結晶性ポリマであることが好ましい。また、結晶性ポリマが、一般式(I)

【化2】



(式中、Rは水素原子又はメチル基を示し、nは12~24の整数である)で表されるモノマーを共重合させたポリマであることが好ましい。フィルム性付与ポリマの合成には、(a)アクリル酸、メタクリル酸、フマル酸、ケイヒ酸、クロトン酸、イタコン酸等のカルボキシル基を持つビニル重合性单量体、(b)一般式(I)で表されるモノマー、(c)上記以外の单量体で、メチル(メタ)アクリレート、エチル(メタ)アクリレート、n-

6

プロピル(メタ)アクリレート、ブチル(メタ)アクリレート、ラウリル(メタ)アクリレート、2-エチルヘキシル(メタ)アクリレート、ビニルトルエン、N-ビニルビロリドン、 α -メチルスチレン、2'-ヒドロキシエチルメタクリレート、2-ヒドロキシエチルアクリレート、アクリルアミド、アクリロニトリル、ジメチルアミノエチルメタクリレート、ジメチルアミノエチルアクリレート等のビニル重合性单量体などが用いられる。

【0012】(a)成分の使用量は5~40重量%とすることが好ましく、10~30重量%とすることがより好ましい。(a)成分が5重量%未満であるとアルカリ現像性が劣る傾向があり、40重量%を超えると耐現像液性が低下する傾向がある。(b)成分の使用量は、30~80°Cに融点を持つ架橋剤を用いる場合0~95重量%とすることが好ましく、30~80°Cに融点を持つ架橋剤を用いない場合には高分子量体に30~80°Cの結晶化温度を持たせるために40重量%以上とすることが好ましく、50重量%以上とすることがより好ましい。また、(b)成分の一般式(I)中の炭素数nは12~24であり、炭素数nが12未満では、結晶化温度が30°C未満となったり結晶性を示さなくなったりすることがあり、24を超えると結晶化温度が80°Cより高くなることがある。(c)成分の使用量は(a)、(b)及び(c)成分の総量が100重量%となるように適宜決定される。

【0013】フィルム性付与ポリマの重量平均分子量は、10,000~300,000とすることが好ましく、20,000~150,000とすることがより好ましい。重量平均分子量が小さすぎると可撓性、テンディング性が悪化する傾向があり、大きすぎると現像性、剥離片形状が悪化する傾向がある。上記のフィルム性付与ポリマは1種で又は2種以上を組み合わせて用いられるが、融点が30~80°Cである架橋剤を用いない場合には30~80°Cに結晶化温度を有するフィルム性付与ポリマを必須成分とし、フィルム性付与ポリマ総量の5重量%以上の割合で用いるのが好ましく、10重量%以上用いるのがより好ましい。結晶性ポリマの割合が5重量%未満では、感光性樹脂組成物の30°Cと80°Cの粘度差を十分に大きくすることが困難になる傾向がある。

40 本発明の感光性樹脂組成物は、架橋剤が、30~80°Cに融点を持つ化合物を含有するものであり、かつフィルム性付与ポリマが、30~80°Cに結晶化温度を持つ結晶性ポリマであることが粘度調整等の点から好ましい。

【0014】本発明に用いる光重合反応開始剤には、特に制限はなく、従来知られているものを用いることができる。例えば、ベンゾフェノン、4,4'-ジメチルアミノベンゾフェノン、4,4'-ジエチルアミノベンゾフェノン、4,4'-ジクロルベンゾフェノン等のベンゾフェノン類、2-エチルアントラキノン、t-ブチルアントラキノン等のアントラキノン類、2-クロロオキ

キサントン、ベンゾインエチルエーテル、ベンゾインイソプロピルエーテル、ベンジル、2、4、5-トリアリルイミダゾール二量体(ロフィン二量体)等の1種又は2種以上が用いられる。光重合反応開始剤の使用量は、フィルム性付与ポリマと架橋剤の総量100重量部に対し、0.01~20重量部とされ、0.05~10重量部とされることがより好ましい。この使用量が少なすぎると、十分な光感度が得られず、多すぎると露光の際に組成物の表面での光吸収が増加して内部の光硬化が不十分となる。なお、本発明による感光性樹脂組成物には、染料、可塑剤、顔料、難燃剤、安定剤等を必要に応じて添加することもできる。また、密着性付与剤を使用することも可能である。

【0015】次に本発明の感光性エレメントについて詳細に説明する。本発明の感光性エレメントは、公知の方法で製造され、例えば、感光性樹脂組成物をメチルエチルケトン、トルエン、塩化メチレン等の有機溶剤に均一に溶解させ、この溶液を支持体フィルム上にナイフコート法、ロールコート法、スプレーコート法等で塗布し、乾燥した後、剥離可能なカバーフィルムを積層することによって得られる。感光性エレメントの感光層の厚さは、通常10~100μmとされる。また、感光層中の残存溶剤量は、特性保持のために2重量%以下に抑えることが好ましい。

【0016】本発明に用いられる支持体フィルムは、感光性エレメントの製造時に必要な耐熱性、耐溶剤性を有していることが好ましく、ポリエステルフィルム、ポリイミドフィルム、ポリアミドフィルム、ポリプロピレンフィルム、ポリスチレンフィルム等、公知のフィルムが用いられる。また、剥離可能なカバーフィルムにはポリエチレンフィルム、ポリプロピレンフィルム等、公知のフィルムが用いられ、感光性樹脂組成物と支持体フィルムとの接着力よりも、感光性樹脂組成物とカバーフィルムとの接着力の方が小さいものであればよい。本発明の感光性エレメントは、通常はロール状に巻いて供給され、カバーフィルムを剥離した後、加熱ロール等によって加熱されて銅張積層板等に積層される。その後、既知の方法、例えば、活性光線でネガマスクを通して積層された感光層が像的に露光され、現像され、さらに好ましくは活性光線で露光されて、該銅張積層板等にレジストパターンが形成される。

【0017】また、本発明の感光性樹脂組成物の溶液をディップコート法、フローコート法等の方法で銅張積層板等に直接塗布し、溶剤を乾燥後、直接あるいはポリエステルフィルム等の活性光に透明なフィルムを積層後、前記の感光性エレメントの場合と同様にして、ネガマスクを通して像的に露光し、現像し、さらに好ましくは活性光の露光することによっても前記と同様にレジストパターンを形成できる。

【0018】

【実施例】次に、実施例により本発明をさらに具体的に説明するが、本発明はこれによって制限されるものではない。

【0019】(結晶性ポリマの製造)

合成例1

トルエン500mlをフラスコに入れ、85°Cに昇温し、1時間放置した。その後、アクリル酸16.6g、2-エチルヘキシリカルアクリレート14.0g、ステアリルアクリレート70.8g及びアゾビスイソブチロニトリル0.20gをトルエン31.2gに溶解したものを4時間掛けて滴下し、反応させた。次いで、メチルセロソルブ7.1gを加え、2時間保温し、アクリル酸0.6g及びアゾビスイソブチロニトリル0.54gをトルエン4.8gに溶解したものを反応溶液に加え、さらに2時間保温した。その後、アゾビスイソブチロニトリル0.024gをメチルセロソルブ1.2gに溶解した溶液を添加して、5時間保温した後、ハイドロキノン0.01gをメチルセロソルブ0.2gに溶解した溶液を加え、冷却し、結晶性ポリマ(K1)を得た。

【0019】合成例2

トルエン500mlをフラスコに入れ、85°Cに昇温し、1時間放置した。その後、エチルアクリレート20.0g、ステアリルアクリレート70.0g、アクリル酸10.5g及びアゾビスイソブチロニトリル0.20gをトルエン31.2gに溶解したものを4時間掛けて滴下し、反応させた。2時間保温した後、ヒドロキシエチルアクリレート0.6g及びアゾビスイソブチロニトリル0.54gをトルエン4.8gに溶解したものを反応溶液に加え、さらに2時間保温した。その後、アゾビスイソブチロニトリル0.024gをトルエン1.2gに溶解した溶液を添加して、5時間保温した後、ハイドロキノン0.01gをトルエン0.2gに溶解した溶液を加え、冷却し、結晶性ポリマ(K2)を得た。結晶性ポリマ(K1)及び(K2)は、不揮発分がそれぞれ37.8重量%及び40.5重量%であり、重量平均分子量がそれぞれ76,000及び78,000であった。また、不揮発分の結晶化温度は、(K1)が41°C、(K2)が40°Cであった。

【0020】(非結晶性ポリマの製造)

合成例3

メチルセロソルブ/トルエン=3:2(重量比)の溶液(以下、溶液Aと称する)500mlをフラスコに入れ、85°Cに昇温し、1時間放置した。その後、メタクリル酸23.7g、メタクリル酸メチル46.8g、アクリル酸エチル31.2g、アクリル酸2-エチルヘキシリル1.5g及びアゾビスイソブチロニトリル0.17gを溶液A31.2gに溶解したものを4時間掛けて滴下し、反応させた。次いで、メチルセロソルブ7.1gを加え、2時間保温し、メタクリル酸0.6g及びアゾビスイソブチロニトリル0.54gを溶液A4.8gに溶

解したものを反応溶液に加え、さらに2時間保温した。その後、アゾビスイソブチロニトリル0.024gをメチルセロソルブ1.2gに溶解した溶液を添加して、5時間保温した後、ハイドロキノン0.01gをメチルセロソルブ0.2gに溶解した溶液を加え、冷却した。得られた重合体は不揮発分が38.5重量%、重量平均分子量が84,000であった。なお、重量平均分子量は、ゲルバーミエーションクロマトグラフィーによって測定し、標準ポリスチレンの検量線を用いて換算した値である。

【0021】(感光性エレメントの製造)

実施例1~17及び比較例1~4

* 30~80°Cに融点を持つ架橋剤として表1に示す架橋剤を使用し、融点が30°C未満の架橋剤にはBPE-10(ビスフェノールAポリオキシエチレンジメタクリレート、新中村化学株式会社製)を使用した。表2、表3及び表4に示す配合(単位は重量部)で感光性樹脂組成物溶液を調製し、各々の溶液を厚さ20μmのポリエチレンテレフタレートフィルム(PET)に乾燥後の膜厚が40μmとなるように塗工し、乾燥し、厚さ35μmのポリエチレンフィルムで被覆して感光性エレメントを得た。

【0022】

* 【表1】

表1 30~80°Cに融点を持つ架橋剤

架 橋 剤	商品名(製造会社)	融 点
トリス(アクロキシエチル)イソシアヌレート	FA-731A (日立化成工業(株))	53°C
4-(2,2,6,6-テトラメチルビペリジニル)メタクリレート	FA-712HM (日立化成工業(株))	58°C
メトキシポリエチレングリコール1000メタクリレート	M-230G (新中村化学工業(株))	35°C
ポリエチレングリコール1000ジメタクリレート	23G (新中村化学工業(株))	35°C
ビスフェノール系エポキシアクリレート(13)	VR90 (昭和高分子(株))	50°C
ウレタンアクリレート(12)	U-108-A (新中村化学工業(株))	40°C
ウレタンアクリレート	CN953 (サートマーカンパニー)	45°C

【0023】

※ ※ 【表2】

表 2

	実施例1	実施例2	実施例3	実施例4	実施例5	実施例6	実施例7	実施例8	実施例9
非結晶性ポリマ	63	61	70	69	60	64	64	62	66
結晶性ポリマ(K1)	—	—	—	—	—	—	—	—	—
結晶性ポリマ(K2)	—	—	—	—	—	—	—	—	—
FA-731A	20	—	—	—	—	—	—	45	—
FA-712HM	—	5	—	—	—	—	—	2	2
M-230G	—	—	17	—	—	—	—	—	—
23G	—	—	—	20	—	—	—	—	16
VR-90	—	—	—	—	14	—	—	—	—
U-108-A	—	—	—	—	—	26	—	—	—
CN953	—	—	—	—	—	—	26	—	—
BPE-10	17	34	13	11	26	10	10	21	16
ベンゾフェノン	4.5	4.5	4.5	4.5	4.5	4.5	4.5	4.5	4.5
ジエチルアミノベンゾフェノン	0.1	0.1	0.1	0.1	0.1	0.1	0.1	0.1	0.1
ロイコクリストルバイオレット	1.0	1.0	1.0	1.0	1.0	1.0	1.0	1.0	1.0
トリプロモメチルフェニルスルホン	1.0	1.0	1.0	1.0	1.0	1.0	1.0	1.0	1.0
カルボキシペソツトリアゾール	0.1	0.1	0.1	0.1	0.1	0.1	0.1	0.1	0.1
マラカイドグリーン	0.03	0.03	0.03	0.03	0.03	0.03	0.03	0.03	0.03
アセトン	15.0	15.0	15.0	15.0	15.0	15.0	15.0	15.0	15.0
トルエン	10.0	10.0	10.0	10.0	10.0	10.0	10.0	10.0	10.0

【0024】

50 【表3】

表 3

	実施例10	実施例11	実施例12	実施例13	実施例14	実施例15	実施例16	実施例17
非結晶性ポリマ	-	40	20	20	52	50	30	30
結晶性ポリマ(K1)	66	-	43	42	-	-	22	23
結晶性ポリマ(K2)	-	26	-	-	16	16	12	12
FA-731A	-	-	10	-	-	-	10	-
FA-712HM	-	-	-	3	-	-	2	2
M-230G	-	-	-	-	15	-	-	-
23G	-	-	-	-	-	-	-	-
VR-90	-	-	-	-	-	-	-	-
U-108-A	-	-	-	-	-	-	-	-
CN953	-	-	-	-	-	-	-	-
BPE-10	34	34	27	35	17	19	24	17
ベンゾフェノン	4.5	4.5	4.5	4.5	4.5	4.5	4.5	4.5
ジエチルアミノベンゾフェノン	0.1	0.1	0.1	0.1	0.1	0.1	0.1	0.1
ロイコクリスタルバイオレット	1.0	1.0	1.0	1.0	1.0	1.0	1.0	1.0
トリプロモメチルフェニルスルホン	1.0	1.0	1.0	1.0	1.0	1.0	1.0	1.0
カルボキシベンゾトリアゾール	0.1	0.1	0.1	0.1	0.1	0.1	0.1	0.1
マラカイトグリーン	0.03	0.03	0.03	0.03	0.03	0.03	0.03	0.03
アセトン	15.0	15.0	15.0	15.0	15.0	15.0	15.0	15.0
トルエン	10.0	10.0	10.0	10.0	10.0	10.0	10.0	10.0

【0025】

* * [表4]

表 4

	比較例1	比較例2	比較例3	比較例4
非結晶性ポリマ	72	67	62	55
結晶性ポリマ(K1)	-	-	-	-
結晶性ポリマ(K2)	-	-	-	-
FA-731A	-	-	-	-
FA-712HM	-	-	-	-
M-230G	-	-	-	-
23G	-	-	-	-
VR-90	-	-	-	-
U-108-A	-	-	-	-
CN953	-	-	-	-
BPE-10	28	33	38	45
ベンゾフェノン	4.5	4.5	4.5	4.5
ジエチルアミノベンゾフェノン	0.1	0.1	0.1	0.1
ロイコクリスタルバイオレット	1.0	1.0	1.0	1.0
トリプロモメチルフェニルスルホン	1.0	1.0	1.0	1.0
カルボキシベンゾトリアゾール	0.1	0.1	0.1	0.1
マラカイトグリーン	0.03	0.03	0.03	0.03
アセトン	15.0	15.0	15.0	15.0
トルエン	10.0	10.0	10.0	10.0

【0026】得られた感光性エレメントについて、次に示す試験を行い、得られた結果を表5、表6及び表7に示した。

【0027】(1) 加熱ロール汚染

ラミネート速度1.5m/分、ロール温度110°C及びロールのシリンドー圧力4kgf/cm²に設定し、幅60cmの感光性エレメント20mを50cm×50cmの基板に順次ラミネートした後、加熱ロール表面を観察し、感光性

樹脂組成物の付着の有無を調べ、結果を表5、表6及び表7に示した。

【0028】(2) 粘度

感光性エレメントを基材上に50回連続して積層し、直径7mmのリングで打ち抜いて、厚さ2mm、直径7mmのサンプル片を作成した。このサンプルを30°C及び80°Cで厚さ方向にそれぞれ20g及び2gの荷重をかけ、厚さの減少速度を求めた。この減少速度からニュートン流

体に対する関係式（下記式）、を用いて粘度を計算し、結果を表5、表6及び表7に示した。

$$\mu = \frac{2 F Z^3}{3 \pi R^4} / \frac{dZ}{dt}$$

*【数1】

*

μ : 粘度
F: 壓さ 方向にかけた力
Z: 厚さ
R: 半径
t: 時間

【0029】(3) 追従性

35 μm厚の銅箔を積層したガラスエポキシ基材（日立化成工業（株）製、MCL-E-61）の銅箔の表面に10 cmの長さの傷を、その深さを1本ごとに順次深くして（1～20 μm）、複数本形成した。これらの傷は連続荷重式引抜き器（HEIDON（株）製）を使用し荷重を変えて形成した。次に、その銅面上に感光性エレメントをラミネート速度1.5 m/分、ロール温度110°C及びロールのシリンダー圧力4 kgf/cm²の条件でラミネートした。次に、100 μmライン幅のネガティブ像を形成するネガマスクを基材の傷の長さ方向と直角に交差する方向に置き、高圧水銀灯で露光した。ついで、PETを除去し、現像処理し、基材上にレジスト像を得た。さらに、塩化第二銅エッティング液（50°C、スプレー圧力3 kgf/cm²）を60秒間スプレーしてレジストで保護されていない部分の銅を溶解し、基材上に銅のラインを形成した。基材上の傷に感光性エレメントが追従していない※

表 5

	実施例1	実施例2	実施例3	実施例4	実施例5	実施例6	実施例7	実施例8	実施例9
30°Cでの粘度 (MPa·sec)	25	28	22	23	30	25	24	35	30
80°Cでの粘度 (kPa·sec)	30	26	20	21	50	45	43	20	22
追従性 (μm)	13	13	13	13	12	12	12	13	13
感光性樹脂組成物のしみ出し	なし								
加熱ロール汚染	なし								
破片の生成	なし								

【0033】

【表6】

※い場合はレジストと基材間に空隙があるため、レジストと傷の交点部分でエッティング液が浸み込み、銅が溶解し、銅ラインが接続しないこととなり、断線となる。この断線が開始する傷深さ（μm）を追従性とし、結果を表5、表6及び表7に示した。

【0030】(4) 感光性樹脂組成物のしみ出し
感光性エレメント50 mをロール状に巻き、30°Cで1カ月放置して感光性樹脂組成物のロール端面からのしみ出しの有無を観察し、結果を表5、表6及び表7に示した。

【0031】(5) 破片の生成
感光性エレメントをラミネータの切断機で切断した時の20感光性樹脂組成物の破片の生成を観察し、結果を表5、表6及び表7に示した。

【0032】

【表5】

表 6

	実施例10	実施例11	実施例12	実施例13	実施例14	実施例15	実施例16	実施例17
30°Cでの粘度 (MPa·sec)	26	25	30	35	25	28	35	30
80°Cでの粘度 (kPa·sec)	30	40	20	21	17	18	20	16
追従性 (μm)	13	12	13	13	14	14	13	14
感光性樹脂組成物のしみ出し	なし							
加熱ロール汚染	なし							
破片の生成	なし							

[0034]

* * [表7]

表 7

	比較例1	比較例2	比較例3	比較例4
30°Cでの粘度 (MPa·sec)	120	32	8	1.2
80°Cでの粘度 (kPa·sec)	630	220	52	8
追従性 (μm)	4	7	12	15
感光性樹脂組成物のしみ出し	なし	なし	あり	あり
加熱ロール汚染	なし	なし	なし	あり
破片の生成	あり	なし	なし	なし

[0035] 表5、表6及び表7に示すように、感光性樹脂組成物の粘度を、30°Cで20~100 MPa·secの範囲にし、かつ、80°Cで10~70 kPa·secの範囲にすることにより、感光性エレメントのロール端面からの感光性樹脂組成物のしみ出しがなく、かつ、すぐれた追従性を得ることができる。また、このような感光性樹脂組成物は例えば、30~80°Cに融点を持つ結晶性ポリマと架橋剤の一方又は両方を用いることにより得られる※

※ことがわかる。

[0036]

【発明の効果】本発明による感光性樹脂組成物を用いた感光性エレメントでは、室温では感光性樹脂組成物が感光性エレメントのロール端部からしみ出すことがなく、かつ、基板等に積層する時には高い凹凸追従性を示すので、従来より表面の粗い基板等を用いてプリント配線板等を製造する時の製造収率を向上させることができる。

フロントページの続き

(51)Int.Cl.* 識別記号 庁内整理番号 F I 技術表示箇所
 G 03 F 7/033
 H 05 K 3/06 H
 3/18 D 7511-4E

(72)発明者 立木 繁雄
 茨城県日立市東町四丁目13番1号 日立化
 成工業株式会社茨城研究所内
 (72)発明者 今泉 純一
 茨城県下館市大字五所宮1150番地 日立化
 成工業株式会社結城工場内

(72)発明者 加藤 松生
 茨城県下館市大字五所宮1150番地 日立化
 成工業株式会社結城工場内
 (72)発明者 正岡 和隆
 茨城県日立市東町四丁目13番1号 日立化
 成工業株式会社山崎工場内